

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-342735

(43)公開日 平成6年(1994)12月13日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 G 4/12	3 5 8			
	3 6 4			
H 0 1 B 3/12	3 0 3	9059-5G		

審査請求 未請求 請求項の数5 F D (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平5-154355

(22)出願日 平成5年(1993)6月1日

(71)出願人 000003067

ティーディーケー株式会社
東京都中央区日本橋1丁目13番1号

(72)発明者 嵐 友宏

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 佐藤 陽

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(72)発明者 中野 幸恵

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケー株式会社内

(74)代理人 弁理士 石井 陽一

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 積層型セラミックチップコンデンサ

(57)【要約】

【目的】 容量の温度特性であるX7R特性を満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、絶縁抵抗IRの加速寿命が長く、直流バイアス特性が良好な積層型セラミックチップコンデンサを提供する。

【構成】 BaTiO₃: 100モルに対し、MgO: 0.1~3モル、Y₂O₃: 1モル超5モル以下、BaO+CaO: 2~12モル (BaOまたはCaO=0を含む)、SiO₂: 2~12モルの組成比の誘電体層を用いる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体層と内部電極層とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体を有する積層型セラミックチップコンデンサであって、

前記誘電体層が、主成分としてチタン酸バリウムを、副成分として酸化マグネシウムと、酸化イットリウムと、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含有し、チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化イットリウムを Y_2O_3 に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する比率が

MgO : 0. 1~3モル、

Y_2O_3 : 1モル超5モル以下、

$\text{BaO}+\text{CaO}$: 2~12モル、

SiO_2 : 2~12モル

であることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項2】 前記誘電体層が副成分として酸化マンガンを含有し、この酸化マンガンを MnO に換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する MnO の比率が0. 5モル以下である請求項1に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項3】 前記内部電極層に含まれる導電材が、NiまたはNi合金である請求項1または2に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項4】 酸素分圧が $10^{-8}\sim 10^{-12}$ 気圧である雰囲気中で、1200~1400℃の温度範囲内にて焼成された請求項3に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

【請求項5】 焼成後に、酸素分圧が 10^{-8} 気圧以上の雰囲気中で1100℃以下の温度範囲内にてアニールされた請求項3または4に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、積層型セラミックチップコンデンサに関する。

【0002】

【従来の技術】積層型セラミックチップコンデンサは、小型、大容量、高信頼性の電子部品として広く利用されており、1台の電子機器の中で使用される個数も多数にのぼる。近年、機器の小型・高性能化にともない、積層型セラミックチップコンデンサに対する更なる小型、大容量、低価格、高信頼性化への要求はますます厳しくなっている。

【0003】積層型セラミックチップコンデンサは通常、内部電極層用のペーストと誘電体層用のペーストとをシート法や印刷法等により積層し、一体同時焼成して

製造される。

【0004】内部電極層の導電材には、一般にPdやPd合金が用いられているが、Pdは高価であるため、比較的安価なNiやNi合金等の卑金属が使用されつつある。内部電極層の導電材として卑金属を用いる場合、大気中で焼成を行なうと内部電極層が酸化してしまうため、誘電体層と内部電極層との同時焼成を、還元性雰囲気中で行なう必要がある。しかし、還元性雰囲気中で焼成すると、誘電体層が還元され、比抵抗が低くなってしまうため、非還元性の誘電体材料が提案されている。

【0005】しかし、非還元性の誘電体材料を用いた積層型セラミックチップコンデンサは、絶縁抵抗IRの寿命が短くなり、信頼性が低いという問題がある。

【0006】また、誘電体を直流電界にさらすと、比誘電率 ϵ_r が経時的に低下するという問題が生じる。チップコンデンサを小型、大容量化するために誘電体層の厚みを薄くすると、直流電圧を印加したときの誘電体層にかかる電界が強くなるため、比誘電率 ϵ_r の経時変化、すなわち容量の経時変化が著しく大きくなってしまふ。

【0007】さらに、コンデンサには直流バイアス特性が良好であることも要求される。直流バイアス特性とは、チップコンデンサに交流電界とこれに重畳する直流成分とが印加されたときの容量の変化率を表わすもので、印加される直流電界が大きくなると、一般に容量の低下がみられる。この特性が不十分であると、通常の使用時に直流電界が印加されたとき、容量が著しく低下して規格の容量に満たなくなってしまう、という問題が生じる。

【0008】ところで、EIA規格に定められたX7R特性と呼ばれる規格では、容量の変化率が、-55℃から125℃の間で±15%以内(基準温度25℃)と定められている。

【0009】X7R特性を満足する誘電体材料としては、例えば特開昭61-36170号公報に示される $\text{BaTiO}_3+\text{SrTiO}_3+\text{MnO}$ 系の組成が知られている。しかし、このものは、直流電界下における容量の経時変化が大きく、例えば40℃で50Vの直流電界を1000時間印加すると、容量の変化率が-10~-30%程度となってしまう、X7R特性を満足することができなくなる。

【0010】また、この他、非還元性の誘電体磁器組成物としては、特開昭57-71866号公報に開示されている $\text{BaTiO}_3+\text{MnO}+\text{MgO}$ 、特開昭61-250905号公報に開示されている $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{O})_2\text{Ti}_{1-y}\text{Zr}_y\text{O}_2+\alpha((1-z)\text{MnO}+z\text{CoO})+\beta((1-t)\text{A}_2\text{O}_3+t\text{L}_2\text{O}_3)+w\text{SiO}_2$ (ただし、 $\text{A}=\text{Nb}$, Ta , V , $\text{L}=\text{Y}$ または希土類元素)、特開平2-83256号公報に開示されているチタン酸バリウムにガラス状態の $\text{Ba}_x\text{Ca}_{1-x}\text{SiO}_3$ を添加したものなどが挙げられる。しかし、こ

これらのいずれの誘電体磁器組成物も、容量の温度特性が良好で、直流電界下での容量の経時変化が少なく、直流バイアス特性が良好であり、絶縁抵抗の加速寿命が長いという特性の全てを満足することはできなかった。例えば、特開昭61-250905号公報および特開平2-83256号公報にそれぞれ開示されているものでは、絶縁抵抗の加速寿命が短い。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明はこのような事情からなされたものであり、容量の温度特性であるX7R特性を満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、絶縁抵抗IRの加速寿命が長く、直流バイアス特性が良好な積層型セラミックチップコンデンサを提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】このような目的は、下記(1)～(5)の本発明により達成される。

(1) 誘電体層と内部電極層とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体を有する積層型セラミックチップコンデンサであって、前記誘電体層が、主成分としてチタン酸バリウムを、副成分として酸化マグネシウムと、酸化イットリウムと、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含有し、チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化イットリウムを Y_2O_3 に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する比率が MgO : 0.1～3モル、 Y_2O_3 : 1モル超5モル以下、 $\text{BaO} + \text{CaO}$: 2～12モル、 SiO_2 : 2～12モルであることを特徴とする積層型セラミックチップコンデンサ。

(2) 前記誘電体層が副成分として酸化マンガンを含含有し、この酸化マンガンを MnO に換算したとき、 BaTiO_3 100モルに対する MnO の比率が0.5モル以下である上記(1)に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

(3) 前記内部電極層に含まれる導電材が、NiまたはNi合金である上記(1)または(2)に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

(4) 酸素分圧が 10^{-8} ～ 10^{-12} 気圧である雰囲気中で、1200～1400℃の温度範囲内にて焼成された上記(3)に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

(5) 焼成後に、酸素分圧が 10^{-6} 気圧以上の雰囲気中で1100℃以下の温度範囲内にてアニールされた上記(3)または(4)に記載の積層型セラミックチップコンデンサ。

【0013】

【具体的構成】以下、本発明の具体的構成について詳細に説明する。

【0014】【積層型セラミックチップコンデンサ】本発明の積層型セラミックチップコンデンサの構成例の断面図を、図1に示す。

【0015】図1に示されるように、本発明の積層型セラミックチップコンデンサ1は、誘電体層2と内部電極層3とが交互に積層された構成のコンデンサチップ体10を有し、このコンデンサチップ体10表面に、内部電極層3と導通する外部電極4を有する。コンデンサチップ体10の形状に特に制限はないが、通常、直方体状とされる。また、その寸法にも特に制限はなく、用途に応じて適当な寸法とすればよいが、通常、(1.0～5.6mm) × (0.5～5.0mm) × (0.5～1.9mm)程度である。内部電極層3は、その端面がコンデンサチップ体10の対向する2表面に交互に露出するように積層され、外部電極4は、コンデンサチップ体10の前記対向する2表面に形成され、所定のコンデンサ回路を構成する。

【0016】＜誘電体層2＞誘電体層2は、主成分としてチタン酸バリウム、副成分として酸化マグネシウムと、酸化イットリウムと、酸化バリウムおよび酸化カルシウムから選択される少なくとも1種と、酸化ケイ素とを含有する。チタン酸バリウムを BaTiO_3 に、酸化マグネシウムを MgO に、酸化イットリウムを Y_2O_3 に、酸化バリウムを BaO に、酸化カルシウムを CaO に、酸化ケイ素を SiO_2 にそれぞれ換算したとき、誘電体層中における各化合物の比率は、 BaTiO_3 100モルに対し MgO : 0.1～3モル、好ましくは0.5～2.0モル、 Y_2O_3 : 1モル超5モル以下、好ましくは1.1～3.5モル、 $\text{BaO} + \text{CaO}$: 2～12モル、好ましくは2～6モル、 SiO_2 : 2～12モル、好ましくは2～6モル、である。

【0017】各酸化物の酸化状態は特に限定されず、各酸化物を構成する金属元素の含有量が上記範囲であればよい。

【0018】なお、誘電体層2には他の化合物が含まれていてもよいが、酸化コバルトは容量変化率を増大させるので実質的に含まれないことが好ましい。

【0019】上記各副成分の含有量の限定理由は下記のとおりである。

【0020】酸化マグネシウムの含有量が前記範囲未満であると、容量の温度特性を所望の範囲とすることができない。酸化マグネシウムの含有量が前記範囲を超えると、焼結性が急激に悪化し、緻密化が不十分となってIR加速寿命が低下し、また、高い比誘電率が得られない。

【0021】酸化イットリウムは、IR加速寿命を向上させる効果を有し、直流バイアス特性も向上させる。酸化イットリウムの含有量が1モル以下となると直流バイアス特性が不十分となる。酸化イットリウムの含有量が前記範囲を超えると比誘電率が低下し、また、焼結性が

5

低下して緻密化が不十分となる。

【0022】BaO+CaOの含有量が前記範囲未満であると、直流電界印加時の容量の経時変化が大きくなり、また、IR加速寿命が不十分となり、また、容量の温度特性を所望の範囲とすることができない。含有量が前記範囲を超えると、IR加速寿命が不十分となり、また、比誘電率の急激な低下が起こる。また、SiO₂の含有量が前記範囲未満であると焼結性が低下して緻密化が不十分となり、前記範囲を超えると初期絶縁抵抗が低くなりすぎる。

【0023】誘電体層中には、上記各化合物に加え酸化マンガンが含有されていてもよい。酸化マンガンは誘電体層を緻密化する作用とIR加速寿命を向上させる作用をもつが、含有が多すぎると直流電界印加時の容量の経時変化を小さくすることが困難となる。MnOに換算したときの酸化マンガンの含有量は、BaTiO₃ 100モルに対し好ましくは0.5モル以下、より好ましくは0.3モル以下であり、十分な効果を得るためには0.01モル以上添加することが好ましい。

【0024】また、誘電体層中には、酸化アルミニウムが含有されていてもよい。酸化アルミニウムは比較的低温での焼結を可能にする作用をもつ。Al₂O₃に換算したときの酸化アルミニウムの含有量は、誘電体材料全体の1重量%以下とすることが好ましい。酸化アルミニウムの含有が多すぎると比誘電率が著しく低下してしまい、同時にIR加速寿命も短くなってしまう。

【0025】本発明において誘電体層は、いわゆるコア-シェル構造となっている。すなわち、ペロブスカイト構造を有する高誘電率相の結晶粒（コア）の周囲を低誘電率相の結晶粒界（シェル）が取り囲む構造となっている。コアには、通常、BaO、TiO₂、MnO、CaOなどが含まれ、シェルには、通常、CaO、TiO₂、BaO、SiO₂、MnO、MgO、Y₂O₃などが含まれる。

【0026】誘電体層の平均結晶粒径は特に限定されないが、上記組成とすることにより微細な結晶粒が得られ、通常、平均結晶粒径は0.2~0.7μm程度となる。また、シェルの平均幅は、0.02~0.2μm程度である。

【0027】誘電体層のキュリー温度は、適用される規格に応じて組成を選択することにより適宜設定することができるが、一般に85℃以上、通常、120~135℃程度とする。

【0028】誘電体層の一層あたりの厚さは、50μm以下、さらには20μm程度以下とする。厚さの下限は0.5μm程度である。本発明は、このような薄層化した誘電体層を有する積層型セラミックチップコンデンサの容量の経時変化防止に有効である。なお、誘電体層の積層数は、通常、2~300程度とする。

【0029】＜内部電極層3＞内部電極層3に含有され

6

る導電材は特に限定されないが、誘電体層2構成材料が耐還元性を有するため、卑金属を用いることができる。導電材として用いる卑金属としては、NiまたはNi合金が好ましい。Ni合金としては、Mn、Cr、CoおよびAlから選択される1種以上の元素とNiとの合金が好ましく、合金中のNi含有量は95重量%以上であることが好ましい。

【0030】なお、NiまたはNi合金中には、P等の各種微量成分が0.1重量%程度以下含まれていてもよい。

【0031】内部電極層の厚さは用途等に応じて適宜決定すればよいが、通常、0.5~5μm、特に0.5~2.5μm程度であることが好ましい。

【0032】＜外部電極4＞外部電極4に含有される導電材は特に限定されないが、本発明では安価なNi、Cuや、これらの合金を用いることができる。

【0033】外部電極の厚さは用途等に応じて適宜決定されればよいが、通常、10~50μm程度であることが好ましい。

【0034】〔積層型セラミックチップコンデンサの製造方法〕本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、ペーストを用いた通常の印刷法やシート法によりグリーンチップを作製し、これを焼成した後、外部電極を印刷ないし転写して焼成することにより製造される。

【0035】＜誘電体層用ペースト＞誘電体層用ペーストは、誘電体原料と有機ビヒクルとを混練して製造される。

【0036】誘電体原料には、上記した複合酸化物や酸化物の混合物を用いることができるが、その他、焼成により上記した複合酸化物や酸化物となる各種化合物、例えば、炭酸塩、シュウ酸塩、硝酸塩、水酸化物、有機金属化合物等から適宜選択し、混合して用いることができる。誘電体原料中の各化合物の含有量は、焼成後に上記した誘電体層の組成となるように決定すればよい。

【0037】誘電体原料は、通常、平均粒子径0.1~3μm程度の粉末として用いられる。

【0038】有機ビヒクルとは、バインダを有機溶剤中に溶解したものである。有機ビヒクルに用いるバインダは特に限定されず、エチルセルロース等の通常の各種バインダから適宜選択すればよい。また、用いる有機溶剤も特に限定されず、印刷法やシート法など、利用する方法に応じて、テルピネオール、ブチルカルビトール、アセトン、トルエン等の各種有機溶剤から適宜選択すればよい。

【0039】＜内部電極層用ペースト＞内部電極層用ペーストは、上記した各種導電性金属や合金からなる導電材、あるいは焼成後に上記した導電材となる各種酸化物、有機金属化合物、レジネート等と、上記した有機ビヒクルとを混練して調製する。

【0040】＜外部電極用ペースト＞外部電極用ペースト

トは、上記した内部電極層用ペーストと同様にして調製すればよい。

【0041】＜有機ビヒクル含有量＞上記した各ペースト中の有機ビヒクルの含有量に特に制限はなく、通常の含有量、例えば、バインダは1～5重量%程度、溶剤は10～50重量%程度とすればよい。また、各ペースト中には、必要に応じて各種分散剤、可塑剤、誘電体、絶縁体等から選択される添加物が含有されていてもよい。これらの総含有量は、10重量%以下とすることが好ましい。

【0042】＜グリーンチップ作製＞印刷法を用いる場合、誘電体層用ペーストおよび内部電極層用ペーストを、PET等の基板上に積層印刷し、所定形状に切断した後、基板から剥離してグリーンチップとする。

【0043】また、シート法を用いる場合、誘電体層用ペーストを用いてグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、これらを積層してグリーンチップとする。

【0044】＜脱バインダ処理＞焼成前に行なわれる脱バインダ処理は、通常の条件で行えばよいが、内部電極層の導電材にNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、特に下記の条件で行うことが好ましい。

昇温速度：5～300℃/時間、特に10～100℃/時間

保持温度：200～400℃、特に250～300℃

温度保持時間：0.5～24時間、特に5～20時間

雰囲気：空気中

【0045】＜焼成＞グリーンチップ焼成時の雰囲気は、内部電極層用ペースト中の導電材の種類に応じて適宜決定されればよいが、導電材としてNiやNi合金等の卑金属を用いる場合、焼成雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-8} ～ 10^{-12} 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると、内部電極層の導電材が異常焼結を起こし、途切れてしまうことがある。また、酸素分圧が前記範囲を超えると、内部電極層が酸化する傾向にある。

【0046】また、焼成時の保持温度は、1100～1400℃、特に1200～1300℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると緻密化が不十分であり、前記範囲を超えると直流電界印加時の容量の経時変化が大きくなる。

【0047】上記条件以外の各種条件は、下記のようにすることが好ましい。

【0048】昇温速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間

温度保持時間：0.5～8時間、特に1～3時間

冷却速度：50～500℃/時間、特に200～300℃/時間

焼成雰囲気は還元性雰囲気とすることが好ましく、雰囲気ガスとしては、例えば、 N_2 と H_2 との混合ガスを加

湿して用いることが好ましい。

【0049】＜アニール＞還元性雰囲気中で焼成した場合、コンデンサチップ体にはアニールが施されることが好ましい。アニールは、誘電体層を再酸化するための処理であり、これによりIR加速寿命を著しく長くすることができる。

【0050】アニール雰囲気中の酸素分圧は、 10^{-6} 気圧以上、特に 10^{-8} ～ 10^{-4} 気圧とすることが好ましい。酸素分圧が前記範囲未満であると誘電体層の再酸化が困難であり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化する傾向にある。

【0051】アニールの際の保持温度は、1100℃以下、特に500～1000℃とすることが好ましい。保持温度が前記範囲未満であると誘電体層の酸化が不十分となって寿命が短くなる傾向にあり、前記範囲を超えると内部電極層が酸化し、容量が低下するだけでなく、誘電体素地と反応してしまい、寿命も短くなる傾向にある。なお、アニールは昇温および降温だけから構成してもよい。この場合、温度保持時間は零であり、保持温度は最高温度と同義である。

【0052】上記条件以外の各種条件は下記のようにすることが好ましい。

【0053】温度保持時間：0～20時間、特に6～10時間

冷却速度：50～500℃/時間、特に100～300℃/時間

雰囲気用ガスには、加温した N_2 ガス等を用いることが好ましい。

【0054】なお、上記した脱バインダ処理、焼成およびアニールにおいて、 N_2 ガスや混合ガス等を加温するには、例えばウェッター等を使用すればよい。この場合、水温は5～75℃程度が好ましい。

【0055】脱バインダ処理、焼成およびアニールは、連続して行なっても、独立に行なってもよい。

【0056】これらを連続して行なう場合、脱バインダ処理後、冷却せずに雰囲気を変更し、続いて焼成の際の保持温度まで昇温して焼成を行ない、次いで冷却し、アニールの保持温度に達したときに雰囲気を変更してアニール行なうことが好ましい。

【0057】また、これらを独立して行なう場合、焼成に際しては、脱バインダ処理時の保持温度まで N_2 ガスあるいは加温した N_2 ガス雰囲気下で昇温した後、雰囲気を変更してさらに昇温を続けることが好ましく、アニール時の保持温度まで冷却した後は、再び N_2 ガスあるいは加温した N_2 ガス雰囲気に変更して冷却を続けることが好ましい。また、アニールに際しては、 N_2 ガス雰囲気下で保持温度まで昇温した後、雰囲気を変更してもよく、アニールの全工程を加温した N_2 ガス雰囲気としてもよい。

【0058】＜外部電極形成＞上記のようにして得られ

たコンデンサチップ体に、例えばバレル研磨やサンドブラストなどにより端面研磨を施し、外部電極用ペーストを印刷ないし転写して焼成し、外部電極4を形成する。外部電極用ペーストの焼成条件は、例えば、加湿したN₂とH₂との混合ガス中で600～800℃にて10分間～1時間程度とすることが好ましい。

【0059】そして、必要に応じ、外部電極4表面に、めっき等により被覆層を形成する。

【0060】このようにして製造された本発明の積層型セラミックチップコンデンサは、ハンダ付等によりプリント基板上などに実装され、各種電子機器等に使用される。

【0061】そして、本発明の積層型セラミックチップコンデンサの誘電体層には、使用時に、0.02V/μm以上、特に0.2V/μm以上、さらには0.5V/μm以上、一般に5V/μm程度以下の直流電界と、通常、これに重畳する交流成分とが印加されるが、このような直流電界を負荷しても、容量の経時変化は極めて少ないものである。

【0062】

【実施例】以下、本発明の具体的実施例を挙げ、本発明をさらに詳細に説明する。

【0063】下記の各ペーストを調製した。

誘電体層用ペースト

粒径0.1～1μmのBaTiO₃、(MgCO₃)・Mg(OH)₂・5H₂O、MnCO₃、BaCO₃、CaCO₃、SiO₂、Y₂O₃から選択した材料粉末をボールミルにより16時間湿式混合し、次いでスプレードライヤーで乾燥させて、誘電体原料とした。各粉末の混合比率を変えて、複数の誘電体原料を作製した。

【0064】各誘電体原料100重量部と、アクリル樹脂4.8重量部、塩化メチレン40重量部、トリクロロエタン20重量部、ミネラルスピリット6重量部およびアセトン4重量部とをボールミルで混合してペースト化した。

【0065】内部電極層用ペースト

平均粒径0.8μmのNi粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）40重量部およびブチルカルビトール10重量部とを3本ロールにより混練し、ペースト化した。

【0066】外部電極用ペースト

平均粒径0.5μmのCu粒子100重量部と、有機ビヒクル（エチルセルロース樹脂8重量部をブチルカルビトール92重量部に溶解したもの）35重量部およびブチルカルビトール7重量部とを混練し、ペースト化した。

【0067】上記各誘電体層用ペーストおよび上記内部電極層用ペーストを用い、図1に示される構成の積層型

セラミックコンデンサを作製した。

【0068】まず、誘電体層用ペーストを用いてPETフィルム上に厚さ20μmのグリーンシートを形成し、この上に内部電極層用ペーストを印刷した後、PETフィルムからシートを剥離した。次いで、複数枚のシートを積層し、加圧接着してグリーンチップを得た。シートの積層数は4層とした。

【0069】次いでグリーンチップを所定サイズに切断し、脱バインダ処理、焼成およびアニールを下記の条件にて連続的に行ない、コンデンサチップ体を作製した。

【0070】脱バインダ処理

昇温速度：15℃/時間

保持温度：280℃

温度保持時間：8時間

雰囲気ガス：空気中

【0071】焼成

昇温速度：200℃/時間

保持温度：1300℃

温度保持時間：2時間

20 冷却速度：300℃/時間

雰囲気ガス：加湿したN₂とH₂との混合ガス

酸素分圧：10⁻⁹気圧

【0072】アニール

保持温度：900℃

温度保持時間：9時間

冷却速度：300℃/時間

雰囲気ガス：加湿したN₂ガス

酸素分圧：10⁻⁸気圧

30 【0073】なお、それぞれの雰囲気ガスの加湿にはウェッターを用い、水温は35℃とした。

【0074】得られたコンデンサチップ体の端面をサンドブラストにて研磨した後、上記外部電極用ペーストを前記端面に転写し、加湿したN₂+H₂雰囲気中で800℃にて10分間焼成して外部電極を形成し、積層型セラミックチップコンデンササンプルを得た。

【0075】このようにして製造した各サンプルのサイズは、3.2mm×1.6mm×0.6mmであり、誘電体層の厚さは15μm、内部電極層の厚さは2.5μmであった。

40 【0076】各サンプルの誘電体層の組成を、下記表1に示す。これらの組成は、前述した基準に従って算出した。

【0077】各サンプルについて、下記の測定を行なった。結果を表1に示す。

【0078】容量の温度特性

X7R特性：LCRメータにより、-55～125℃について測定電圧1Vで容量を測定し、容量変化率が±15%以内（基準温度25℃）を満足するかどうかを調べた。満足する場合を○、満足しない場合を×とした。

50 【0079】直流電界下での容量の経時変化

LCRメーターにより、測定電圧1.0V（交流）で初期容量 C_0 を測定した。次いで、誘電体層の厚さ $1\mu\text{m}$ あたり1.06Vの直流電界（サンプルへの印加電圧16V）を40℃にて100時間印加した後、無負荷状態で室温にて24時間放置した。放置後に容量を測定し、初期容量 C_0 からの変化量 ΔC_1 を求めて、変化率 $\Delta C_1 / C_0$ を算出した。なお、放置後の容量は上記条件にて測定した。

【0080】絶縁抵抗IRの加速寿命

220℃にて10V/ μm の電界下で加速試験を行ない、10抵抗（IR）が $2 \times 10^5 \Omega$ 以下になるまでの時間を寿

命時間とした。

【0081】比誘電率 ϵ_r

25℃における比誘電率を測定した。

【0082】直流バイアス特性

LCRメーターにより、測定電圧1.0V（交流）で初期容量 C_0 を測定した。次に、誘電体層の厚さ $1\mu\text{m}$ あたり1.0Vの直流電圧を1.0Vの交流電圧に重畳して印加したときの容量を測定し、初期容量 C_0 からの変化量 ΔC_2 を求めて、変化率 $\Delta C_2 / C_0$ を算出した。

【0083】

【表1】

表 1

サンプル No.	誘電体層組成						温度 特性 X7R	容量の 経時変化 (%)	IR加速 寿命 (時間)	ϵ_s (25°C)	直流バイ アス特性 (%)
	MgO (モル)	Y ₂ O ₃ (モル)	BaO (モル)	CaO (モル)	BaO+CaO (モル)	SiO ₂ (モル)	MnO (モル)	Al ₂ O ₃ (wt%)			
1	2	1.06*	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	6.7	2610	-2.19
2	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	10.2	2580	-1.62
3	2	3.19	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	26.3	2490	-2.18
4	2	4.25*	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	4.4	2420	-2.89
5	1.25	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	14.2	2820	-2.65
6	1.50	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	13.1	2710	-2.34
7	1.75	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	11.8	2620	-2.08
8	2	2.13	2.32	1.68	4.0	4.0	0.19	0	12.6	2890	-2.98
9	2	2.13	4.64	3.36	8.0*	8.0*	0.19	0	3.3	2310	-1.84
10	2	2.13	5.80	0	5.8	5.8	0.19	0	9.7	2580	-2.06
11	2	2.13	0	5.80	5.8	5.8	0.19	0	11.8	2600	-2.17
12	2	2.13	3.36	2.44	5.8	3.0	0.19	0	10.5	2670	-2.91
13	2	2.13	1.74	1.26	3.0	5.8	0.19	0	9.1	2610	-2.87
14	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0*	0	5.0	2980	-3.55
15	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.05	0	6.2	2860	-3.11
16	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.10	0	7.8	2770	-2.54
17	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.38*	0	12.1	2530	-1.99
18	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0.4	2.5	2150	-2.45
19	2	2.13	0	0	0**	0**	0.19	0	0.8	4790	-4.12
20	2	2.13	10.44	7.56	18.0**	18.0**	0.19	0	2.2	1540	-2.43
21	2	0.53**	3.36	2.44	5.8	5.8	0.38*	0	3.1	2590	-8.93
22	0**	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	2.9	3110	-4.65
23	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	1.0**	0	13.9	2290	-2.74
24	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	3.0*	0.4	1530	-3.94

**) 本発明範囲を範囲を外れる組成 *) 好ましい範囲を範囲を外れる組成

【0084】表1に示される結果から、本発明の効果が明らかである。すなわち、誘電体層の組成が本発明の範囲内であるサンプルでは、X7R特性を満足し、かつ、直流電界下での容量の経時変化率が極めて低く、また、加速試験における絶縁抵抗IRの寿命が長い。そして、1モル超のY₂O₃の添加により、IR加速寿命が著し

く向上すると共に直流バイアス特性が著しく良好となることがわかる。なお、本発明サンプルは、静電容量の温度特性がB特性[-25~85℃で容量変化率±10%以内(基準温度20℃)]も満足していた。

【0085】

【発明の効果】本発明では、誘電体層を所定の組成とす

ることにより、容量の温度特性に関するX7R特性を満足することができ、かつ、直流電界下での容量の経時変化が小さく、絶縁抵抗IRの加速寿命が長く、直流バイアス特性が良好な積層型セラミックチップコンデンサを実現することができる。従って、誘電体層の厚さを $5\mu\text{m}$ 以下としても実用的に十分な特性が得られる。

【図面の簡単な説明】

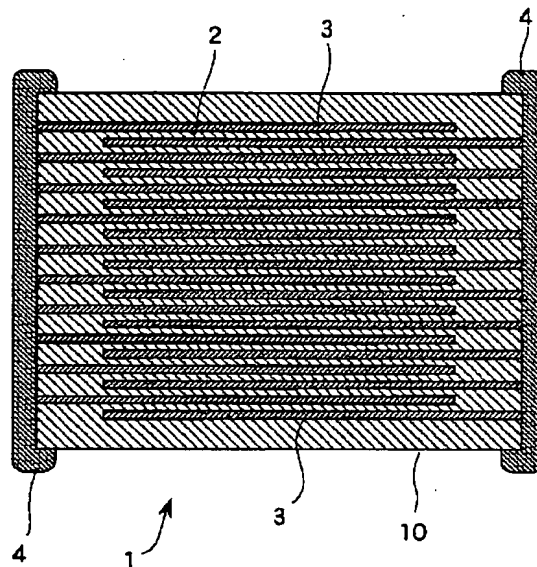
【図1】本発明の積層型セラミックチップコンデンサの

構成例を示す断面図である。

【符号の説明】

- 1 積層型セラミックチップコンデンサ
- 10 コンデンサチップ体
- 2 誘電体層
- 3 内部電極層
- 4 外部電極

【図1】



【手続補正書】

【提出日】平成5年7月20日

【補正内容】

【手続補正1】

【0083】

【補正対象書類名】明細書

【表1】

【補正対象項目名】0083

【補正方法】変更

表 1

サンプル No.	誘電体層組成								温度 特性 XTR	容量の 経時変化 (%)	IR加速 寿命 (時間)	ε _s (25℃)	直流バイ アス特性 (%)
	MgO (%)	Y ₂ O ₃ (%)	BaO (%)	CaO (%)	BaO+CaO (%)	SiO ₂ (%)	MnO (%)	Al ₂ O ₃ (wt%)					
1	2	1.06*	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	○	-0.90	6.7	2610	-2.19
2	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	○	-0.74	10.2	2680	-1.62
3	2	3.19	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	○	-0.46	26.3	2490	-2.18
4	2	4.25*	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	○	-0.20	4.4	2420	-2.89
5	1.25	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	○	-1.35	14.2	2820	-2.65
6	1.50	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	○	-1.16	13.1	2710	-2.34
7	1.75	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	○	-0.82	11.8	2620	-2.08
8	2	2.13	2.32	1.68	4.0	4.0	0.19	0	○	-1.59	12.6	2890	-2.98
9	2	2.13	4.64	3.36	8.0*	8.0*	0.19	0	○	-0.71	3.3	2310	-1.84
10	2	2.13	5.80	0	5.8	5.8	0.19	0	○	-0.96	9.7	2580	-2.06
11	2	2.13	0	5.80	5.8	5.8	0.19	0	○	-0.91	11.8	2600	-2.17
12	2	2.13	3.36	2.44	5.8	3.0	0.19	0	○	-1.87	10.5	2670	-2.91
13	2	2.13	1.74	1.26	3.0	5.8	0.19	0	○	-1.62	9.1	2610	-2.87
14	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0*	0	○	-0.58	5.0	2980	-3.55
15	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.05	0	○	-0.61	6.2	2860	-3.11
16	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.10	0	○	-0.69	7.8	2770	-2.54
17	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.38*	0	○	-1.92	12.1	2530	-1.99
18	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0.4	○	-1.56	2.5	2150	-2.45
19	2	2.13	0	0	0**	0**	0.19	0	×	-6.34	0.8	4790	-4.12
20	2	2.13	10.44	7.56	18.0**	18.0**	0.19	0	×	-1.62	2.2	1540	-2.43
21	2	0.53**	3.36	2.44	5.8	5.8	0.38*	0	○	-2.12	3.1	2590	-8.93
22	0**	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	0	×	-4.94	2.9	3110	-4.65
23	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	1.0**	0	○	-9.87	13.9	2290	-2.74
24	2	2.13	3.36	2.44	5.8	5.8	0.19	3.0*	○	-3.61	0.4	1530	-3.94

**) 本発明範囲を外れる組成

*) 好ましい範囲を外れる組成

フロントページの続き

(72)発明者 野村 武史

東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティ
ーディーケー株式会社内